

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE(1)

Application Number: 530037/1995  
Application Date: May 17, 1995  
(International Filing Date)

Opening Number: 500715/1998  
Opening Date: January 20, 1998

International Application No.: PCT/EP95/01873  
International Publication No.: WO95/32230  
International Publication Date: November 30, 1995

Convention Priority(ies): DE Pat. Appln. No. P4418177.9  
(Dated May 25, 1994)

Applicant(s): HENKEL COMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN

Inventor(s): KREBS, Michael et al.

International Classification: C09J 175/04  
C08G 18/10  
C08G 18/65

Title of Invention: "Humidity-setting polyurethane  
hot-melt-type glue

Number of Claim(s): 20



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-500715

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月20日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号   | F I            |
|---------------------------|------|----------|----------------|
| C 0 9 J 175/04            |      | 8620-4 J | C 0 9 J 175/04 |
| C 0 8 G 18/10             |      | 8620-4 J | C 0 8 G 18/10  |
| 18/65                     |      | 8620-4 J | 18/65 Z        |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

|               |                     |          |  |
|---------------|---------------------|----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願平7-530037         | (71) 出願人 | ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン<br>ドイツ連邦共和国デー40191デュッセル<br>ドルフ (番地の表示なし) |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年(1995) 5月17日    | (72) 発明者 | クレプス, ミヒャエル<br>ドイツ連邦共和国デー40724ヒルデン、<br>ボーゲンシュトラッセ1番                    |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成8年(1996) 11月25日   | (72) 発明者 | ハイダー, ローラント<br>ドイツ連邦共和国デー40724ヒルデン、<br>ツェルターシュトラッセ7番                   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP 95/01873     | (74) 代理人 | 弁理士 青山 葆 (外1名)   |
| (87) 国際公開番号   | WO 95/32230         |          |  |
| (87) 国際公開日    | 平成7年(1995) 11月30日   |          |  |
| (31) 優先権主張番号  | P 4 4 1 8 1 7 7 . 9 |          |  |
| (32) 優先日      | 1994年5月25日          |          |  |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ (DE)            |          |  |
| (31) 優先権主張番号  | 1 9 5 0 4 0 0 7 . 4 |          |  |
| (32) 優先日      | 1995年2月8日           |          |  |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ (DE)            |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤

## (57) 【要約】

本ホットメルト接着剤は、A) a) 少なくとも1種のポリイソシアネート、特にトルオールジイソシアネートおよび/またはMDI、b) 全ホットメルト接着剤を基準に10重量%を越える少なくとも1種のポリアルキレングリコール、特にポリプロピレングリコール、c) 少なくとも1種のポリエステルグリコール、好ましくは異なるガラス転移温度を有する少なくとも2種のポリエステルグリコール、およびd) 少なくとも1種の鎖延長剤、からなる少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー；および、所望によりB) e) 樹脂、特に炭化水素樹脂、およびf) 安定剤、特にトルオールスルホニルイソシアネート、などの添加剤；を含有する。熔融時に、本ホットメルト接着剤は170℃で4~100 Pasの範囲の粘度を有しているのが好ましい。本PUプレポリマーは、示差走査熱量測定曲線において単一のガラス転移温度のみを有する。本ホットメルト接着剤は、高いクリープ耐性ととも高い初期および最終耐性を特徴とする。従って、本接着剤は、主に履物工業において、特に、予備的な蒸気架橋工程も乾燥通路も含まない履物生産ラインに組み込み得る接

着剤適用機械において有用である。本ホットメルト接着剤は単一工程の方法によって製造するのが好ましい。本接着剤は、皮革や織物などの繊維材料に特に適している。

## 【特許請求の範囲】

1. A) a)少なくとも1種のポリイソシアネート、  
b)ホットメルト接着剤全体を基準に、10重量%を越える濃度の少なくとも1種のポリアルキレングリコール、  
c)少なくとも1種のポリエステルグリコール、および  
d)少なくとも1種の鎖延長剤、  
からなる少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー；および  
B) e)樹脂、および  
f)安定剤、

などの所望による添加剤；

を含有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

2. 以下の組成：

- a)15～45重量%のポリイソシアネート；  
b)10～70重量%、より具体的には15～35重量%のポリアルキレングリコール；  
c)5～65重量%、より具体的には20～40重量%のポリエステルグリコール；  
d)0.1～16重量%、より具体的には1～8重量%の鎖延長剤；  
e)0～20重量%、より具体的には3～10重量%の樹脂；および  
f)0～0.5重量%、より具体的には0.01～0.1重量%の安定剤；

を有する請求項1に記載のホットメルト接着剤。

3. ポリイソシアネートが芳香族ジイソシアネート、より具体的にはトルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートならびにそれらの混合物からなる群から選ばれるジイソシアネートであることを特徴とする請求項1または2に記載のホットメルト接着剤。

4. ポリアルキレングリコールが分子量100～1,000、より具体的には250～700、好ましくは350～600のポリプロピレングリコールである

ことを特徴とする請求項1、2または3に記載のホットメルト接着剤。

5. DSCで測定したときに $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度( $T_g$ )を有する少なくとも1種のポリエステルグリコールを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

6. DSCで測定したときに異なるガラス転移温度( $T_g$ )を有する少なくとも2種のポリエステルグリコールを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

7. ポリエステル混合物のガラス転移温度が $-50 \sim +50^{\circ}\text{C}$ の範囲内、より具体的には $-40 \sim +40^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、一方のガラス転移温度が $0^{\circ}\text{C}$ 以下であり、そして他方が $0^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項6に記載のホットメルト接着剤。

8. ポリエステルグリコールの分子量が $1,500 \sim 50,000$ 、好ましくは $2,500 \sim 6,000$ であること、および、ポリエステルグリコールが液体、無定形および/または弱い結晶性であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

9. 鎖延長剤がいくつかの官能基、例えば $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ および/またはアミンを含有する化合物であり、芳香族鎖延長剤の場合には500以下の分子量および脂肪族鎖延長剤の場合には300以下の分子量を持ち、好ましい鎖延長剤がジオールであることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

10. 樹脂が炭化水素樹脂、より具体的には改変された芳香族炭化水素樹脂またはテルペン炭化水素樹脂であることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

11. 安定剤がトルエンシルホニルイソシアネートであることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

12. PUプレポリマーがDSC曲線において単一の $T_g$ を有することを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

13.  $170^{\circ}\text{C}$ で $4 \sim 100$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の熔融粘度を有する

ことを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

14. 単一工程または複数工程の方法、より具体的には単一工程の方法による前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤の製造法。

15. 開孔材料、例えば木材、皮革または織物、例えば織った織物または不織織物などを結合するための、前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤の使用。

16. 基材を接着剤の適用前、適用中または適用後に加熱することを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤の使用。

17. 基材の表面を、ホットメルト接着剤の適用前に40～180℃の温度、より具体的には60～100℃の温度に加熱することを特徴とする請求項16に記載のホットメルト接着剤の使用。

18. 基材の表面を、ホットメルト接着剤の適用中または適用後に80～180℃の温度、好ましくは120～150℃の温度に加熱することを特徴とする請求項16または17に記載のホットメルト接着剤の使用。

19. 履物工業における、より具体的には、蒸気操作の予備架橋段階または乾燥通路を含まない履物生産ラインに組込むように設計した適用機械における、前記請求項のいずれかに記載のホットメルト接着剤の使用。

20. 以下の加工工程：

1) 所望により、底および／または履物アップー材料を、例えば、粗面化、プライマー処理、ハロゲン化、溶媒拭きなどによって前処理する；

2) 結合させる表面の少なくとも一方に110～180℃でホットメルト接着剤の層を塗布する；他方の表面はいずれの接着剤も含まないか、または溶媒を基本とする接着剤または分散接着剤を含んでいてもよい；

3) 結合させる表面を一緒にして加圧する；そして

4) 所望により、結合させる表面を結合中または結合後に冷却する；

により、特に繊維材料、例えば皮革または織物からなる履物アップー材料に底を

取り付けのためにホットメルト接着剤を使用することを特徴とする請求項19に記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤

本発明は、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤、その製造および履物工業におけるその使用に関する。

本発明に関する「湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤」は、溶媒を実質的に含まず、そしてウレタン基を含有する接着剤であって、室温で固体であり、その溶融形態で使用された後に、冷却によって物理的に硬化するだけでなく残存イソシアネート基と湿気との化学反応によっても硬化する接着剤である。この接着剤がその最終的な特性を獲得するのは、分子サイズの増加を伴うこのような化学的硬化の後のみである。

対応する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が、種々の基材に対して既知である。

EP 0 421 154は、30～60℃の融点を有するポリエステルジオールA、65～150℃の融点を有するポリエステルジオールBおよびポリイソシアネートDを基本とする、急速に結晶化するイソシアネート含有ポリウレタン系を開示している。さらに、この系は鎖延長剤として<400の分子量を有するジオールCを含有していてもよい。このポリウレタン系は、これら成分から一工程で直接製造することができるが、複数の工程で製造することもできる。このようにして得られたポリウレタン系は部分的結晶性であり、組立て用接着剤として、特に製本用接着剤として使用することが意図されている。

DE 32 36 313は、20～90重量%のプレポリマー型イソシアネートと5～50重量%の低分子量ケトン樹脂からなり、さらに0～75重量%の熱可塑性ポリウレタンを含んでいてもよいホットメルト接着剤を開示している。このプレポリマー型イソシアネートは、

- 1) 芳香族ジイソシアネートおよび／または
- 2) 該イソシアネートのプレポリマー
- 3) OH基を有するポリエーテルまたはポリエステル、および
- 4) 鎖鎖ジオール

からなる反応性ポリウレタンプレポリマーである。

唯一の製造実施例においては、5169のポリエステルジオールに加えて、749のトリプロピレングリコールが鎖延長剤として加えられている。このプレポリマーは上記成分から一工程で製造され、20℃で50~40,000 Pa・sの粘度を有している。このホットメルト接着剤は、熱可塑性および熱硬化性樹脂、泡状物質、塗装表面、木材および木製材料、紙、皮革、革布、ゴム、織物、不織材料ならびに金属の結合に適している。

EP 0 340 906は、ホットメルト接着剤に異なるガラス転移温度を付与する少なくとも2種類の無定形ポリウレタンプレポリマーの混合物を含有するポリウレタンホットメルト接着剤を開示している。これらガラス転移温度は、それぞれ室温より上および下である。このプレポリマーは、ポリイソシアネートと種々のジオール(即ち、一方はポリエステルジオールが好ましく、そして他方はポリエステル、ポリエーテルおよび他のポリマージオールが好ましい)から製造されている。このホットメルト接着剤は、個々に調製されたプレポリマーを混合することによって、または初めに第2のプレポリマーを調製することによって製造されている。得られるホットメルト接着剤は、通常は室温で不透明であり、実施例によると、130℃で91 Pa・sの粘度を有している。このポリウレタンホットメルト接着剤は木材の結合に使用される。

EP 0 369 607は、第1のプレポリマーが室温より上のガラス転移温度を有し、第2のプレポリマーが室温より下のガラス転移温度を有する、少なくとも2種類のポリウレタンプレポリマーを含有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を開示している。このホットメルト接着剤は、ポリイソシアネートと種々のジオール(即ち、一方はポリエーテルジオール、他方はポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンジオール)から製造されている。実施例IIIは8.5重量%のポリエステルジオールを含有している。このポリウレタンホットメルト接着剤は、一工程または複数工程で製造することができる。通常、この接着剤は室

温で透明であり、実施例Iによると、1つだけのガラス転移温度を有している。実施例によると、その粘度は130℃で6.8~20 Pa・sである。このホットメ

ルト接着剤は、木材、プラスチックおよび織物の結合に使用されている。

EP 0 472 278は、ポリアルキレンエーテルジオール、ポリアルキレンエーテルトリオール、ポリエステルポリオール、および脂肪族イソシアネートからなる接着剤を開示している。この接着剤は、織物、木材、金属、皮革およびプラスチック用の湿気硬化型ホットメルト接着剤である。

EP 0 242 676は、遊離のイソシアネート基を含有するポリウレタンの製造方法を開示している。これは、芳香族溶媒に可溶性であり、ラッカーバインダーとして適しており、ジイソシアネート、500～10,000の分子量を有する巨大ポリオールおよび62～499の分子量を有する低分子量ポリオールを反応させることによって得られる。この低分子量ポリオールは、例えば2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールなどの大きく分岐したジオールであり、そのヒドロキシル基は1または2個のエトキシまたはプロポキシ単位でエーテル化されていてもよい。このポリウレタンは溶液として存在し、湿気硬化型一成分ペイントにおいてバインダーとして使用される。

EP 0 511 566は、a)室温で液体であり、500～5,000の平均分子量を有するポリオール成分、および、b)室温で結晶性であり、500～10,000の分子量を有するポリオール成分、さらに、2種類の異なる反応性のNCO基を有するポリイソシアネート成分および2種類の異なる反応性のNCO基を有するポリイソシアネート成分の反応性の低い方のNCO基の反応性よりも高いヒドロキシ基に対するNCO反応性を有するジイソシアネート成分の混合物、からなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を開示している。このホットメルト接着剤は、ガラスおよびガラス/プラスチック複合体の結合に使用するのが好ましい。

EP 0 455 400は、本質的に以下の混合物：

a) 10～90重量部の第1のポリウレタンプレポリマー(ポリヘキサメチレンアジペートからなる)、および

b) 90～10重量部の第2のポリウレタンプレポリマー(少なくとも500の分子量 $M_n$ を有するポリテトラメチレングリコールからなる)、

からなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を開示している。

このホットメルト接着剤は、ある種の合成ポリマー、木材、紙、皮革、ゴム、織物（不織織物を含む）、および金属の結合に適している。

さらに、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を履物工業において使用しうることが知られている。即ち、EP 0 125 008は、履物アッパーに履物底を結合する方法を開示している。ジイソシアネート、ヒドロキシポリエステルおよび一官能性反応物質（この一官能性反応物質は、4～14個の炭素原子および100℃以上の沸点を有する脂肪族アルコールであるのが好ましい）からポリウレタンが製造されている。接着剤の適用後、加熱と加圧による実際の結合過程の前に、この接着剤を大気中の湿気に当てて鎖を伸長させる。これには、80～110℃で10～15分間の時間、40～60℃の露点に対応する湿気、およびその後の大気湿気中での10分～18時間の処理が必要である。

履物に底を取り付ける別の方法が、EP 0 223 562に開示されている。この方法においては、湿気硬化型の溶媒不含のホットメルト接着剤を底および／または履物アッパー材料に適用し、次いで、この接着剤被覆を湿気を伴う熱硬化にかけ、最後に、底と履物アッパー材料を一緒にして加圧する。

DE 26 09 266は、履物アッパーに履物底を結合するための別の方法を開示している。このホットメルト接着剤は、ジイソシアネートを40～90℃の結晶融点を有するポリマーポリオールと反応させることによって製造する。適用後にこのホットメルト接着剤を、例えば水と接触させ、次いでこのように処理した被覆を、熱軟化させた状態で、それと適合する表面に押付ける。

最後に、先の出願であって未だ未公開の出願PCT/EP93/03216に言及するが、この文献には鎖延長剤は挙げられていない。

残念ながら、既知の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、履物工業において使用したときに重大な欠点を有しており、これが、これまで広範囲な実用を阻害していた。適当な接着剤は以下の性質を有しているべきである。

- ・この接着剤は、どのような毒性物質、特に溶媒をも含有すべきではない。
- ・適用（塗布）は、履物材料にとって高すぎない温度で可能であるべきである。

- ・結合すべき履物材料は、特に皮革およびゴムである。
- ・この接着剤は、これを困難なく適用することができるように、適用温度で適当な流れ挙動および良好な湿潤性を有しているべきである。
- ・この接着剤による結合は、後の加工のために最初から十分な強度を示すべきである。具体的には、これは、クリープ耐性および初期強度に当てはまり、周囲条件下で妥当な時間内に接着剤の硬化が起こることが要求される。即ち、この接着剤は、冷却後に被覆底および履物アッパーを互いに粘着することなく容易に取扱いそして保存することができるように、数分以内にその表面がもはや粘着性ではない程度にまで硬化すべきである。さらに、底と履物アッパーの間の結合は、最初から非常に強いものであって、小さいが一定の力の作用のもとで直ちにあるいは保存後に分離しないものであるべきである。即ち、履物生産のサイクル時間内に、十分な初期強度および特に高クリープ耐性を持つものでなければならない。底の保存に用いられる通常の周囲条件(20±5℃、>約10%相対空気湿度)のもとで、接着剤は理想的には24時間以内に、そして7日を越えることなく硬化すべきである。
- ・使用時にこの接着剤による結合は十分に強くかつ柔軟であるべきである。低温での柔軟性は特に重要である。

即ち、本発明が指向する課題は、乾燥通路または蒸気による予備的な架橋を包含しない履物生産ラインに組込まれた機械によって適用し得る、履物工業のための湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を提供することであった。この目的のためには、この接着剤は、特に、妥当な時間内に十分な初期強度および最終強度と高いクリープ耐性を現すものでなければならない。接着剤の他の加工および使用特性は影響されるべきではない。これは、特に工場の衛生要求および低温柔軟性に当てはまる。

本発明が提供する解決は請求の範囲に規定されている。この解決は、以下の成分を含有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤からなる：

- A) a)少なくとも1種のポリイソシアネート、
- b)全ホットメルト接着剤を基準に、10重量%を越える濃度の少なくとも

も1種のポリアルキレングリコール、

c)少なくとも1種のポリエステルグリコール、および

d)少なくとも1種の鎖延長剤、

からなる少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー；および

B) e)樹脂、および

f)安定剤、

などの所望による添加剤。

本発明に関する「ポリウレタンプレポリマー」とは、イソシアネート基を含有するオリゴウレタンであり、これは架橋型ポリウレタンに至る中間段階とみなしてよいものである。「少なくとも」1種のポリウレタンプレポリマーとは、この接着剤が分子量分布曲線において少なくとも1つのピークを持つことを意味する。一般に、この数は個々に調製したプレポリマー（これらを単に物理的に混合することによってポリウレタンホットメルト接着剤が得られる）の数に対応する。従って、実際的な理由から、プレポリマー数の上限は3である。

本発明に関する「ポリイソシアネート」とは、2または3個のイソシアネート基を含有する低分子量化合物である。ジイソシアネートが好ましいが、約10重量%までの3官能イソシアネートが含まれていてもよい。しかし、3官能イソシアネート含有量の増加につれて、ホットメルト接着剤の製造および使用の際に、望ましくない架橋が起こると予測することができる。脂肪族および環式脂肪族ポリイソシアネートに加えて、特に芳香族ポリイソシアネートが本発明の目的に適している。具体的な例は、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそれらの混合物である。ジフェニルメタンジイソシアネートは、4,4'-および2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートの両方およびそれらの混合物であると解される。1種または2種の異なるポリイソシアネートを用いるのが好ましい。特に、約1:1の比の2,4'-および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物を用いる。

特に、これを2,4'-異性体と混合すると、未反応ジイソシアネートの

含有量、熱安定性および接着フィルムの反応可能明間の長さに影響を与える。ホットメルト接着剤中のポリイソシアネートの含有割合は15～45重量%、好ましくは25～40重量%であるべきである。

「ポリアルキレングリコール」は、2つのOH基を含有する直鎖のポリエーテルであると解される。好ましくは、これは一般式： $\text{HO}(\text{—R—O})_m\text{—H}$  [式中、Rは2～4個の炭素原子を含有する炭化水素基である] に対応する。また、コポリマーも適している(即ち、ブロックコポリマーおよび統計学的コポリマーの両方)。具体的なポリアルキレングリコールの例は、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、および特に、ポリプロピレングリコール [ $\text{R}=\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—}$ ] である。1種類のポリアルキレングリコールだけを用いるのが好ましい。しかし、平均分子量および/または構成成分の性質が異なる2～3種のポリアルキレングリコールの混合物を用いることもできる。

使用するポリアルキレングリコール(特に、ポリプロピレングリコール)の量は、全ポリウレタンホットメルト接着剤を基準に、少なくとも10重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～35重量%である。

特に、ポリプロピレンが重要である。一般に、その平均分子量は100～1,000、好ましくは250～700、より好ましくは350～600、最も好ましくは400～450であるべきである(平均分子量はOH測定によって得られる数平均を意味し、分子量分布はいくつかのピークを示すことがある)。ここに示した範囲を外れると、陽性効果の明らかな減少が生じる。これら効果は、具体的には、比較的高い初期強度(=硬化前の強度)、高いクリープ耐性(=小さいが一定の力の作用下での寸法安定性)、および使用温度での良好な流れ特性である。ある場合には、好ましい範囲外の他のポリマージオール、例えば、同じ分子量を有するポリエーテルエステルジオール(エーテル基に加えて少量のエステル基をも含有するポリエーテル)を、本目的のためにポリプロピレングリコールと同じ量で用いることもできる。

「ポリエステルグリコール」は2つのOH基、好ましくは2つの末端OH基を含有するポリエステルであると解される。これらは既知の方法により、以下のど

ちらかから製造される：

a)脂肪族ヒドロキシカルボン酸、または

b) 6～12個の炭素原子を含有する脂肪族ジカルボン酸および4～8個の炭素原子を含有するジオール、より具体的には偶数のジオール。

勿論、対応する誘導体、例えばラクトン、メチルエステルまたは無水物を用いることもできる。具体的な出発物質は、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサ-1,6-ジオール、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびラクトンである。この酸成分は、25モル%までの他の酸、例えばシクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸を含有していてもよい。グリコール成分は、15モル%までの他のジオール、例えばジエチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールを含有していてもよい。上記の構造単位ホモポリマーに加えて、以下の構造単位からなるコポリエステルまたはその誘導体が特に重要である：

1) アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸、およびブタンジオール；

2) アジピン酸、フタル酸、およびヘキサジオール；

3) アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、および3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパノエート；ならびに

4) アジピン酸、フタル酸、ネオペンチルグリコール、およびエチレングリコール。

アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸およびブタンジオールからなる好ましいコポリエステルは部分的結晶性であり、高い粘度を有している。従って、これは高い初期強度を与える。アジピン酸、フタル酸およびヘキサジオールからなるコポリエステルは低いガラス転移温度を有しており、従って、改善された低温柔軟性を与える。

即ち、ポリエステルグリコールは液体または固体である。固体である場合には、これらは好ましくは無定形であるか、または低結晶性を示す。部分的結晶性および

び無定形のポリエステル混合物を用いるのが好ましい。しかし、結晶性は非常に弱いので、その存在は最終的なホットメルト接着剤の曇化に反映されない。部分的結晶性ポリエステルの融点は40～120℃の範囲内、好ましくは50～95℃の範囲内である。この融点は、この物質の結晶部分が溶解する温度である。これは、示差熱分析による主吸熱ピークによって決定される。約3,500の分子量と約90℃の軟化点を有するブタノール、アジピン酸、イソフタル酸およびフタル酸を基本とするポリエステルグリコールを、部分的結晶性ポリエステルグリコールとして用いるのが好ましい。

ポリエステルグリコールの平均分子量(Mn)は1,500～50,000、好ましくは2,500～6,000であるべきである。これはOH価から計算される。このポリエステルグリコールの分子量はかなり重要である。分子量が増加すると、ホットメルト接着剤の押出しおよび皮革中への浸透がより困難になり、分子量が低下すると、ホットメルト接着剤が室温で十分に固化しない。ポリエステルグリコールは好ましくは-50～+50℃の範囲内、より好ましくは-40～+40℃の範囲内のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する。このガラス転移温度は、2回目の操作において10℃/分の速度でDSC測定することによって、工程の中央点として決定される。

特に適するポリエステルグリコールには、約-40～0℃のガラス転移温度、130℃で約1,000～30,000 mPa·sの粘度(ブルックフィールド、RVDV II+サーモセル)、および約20～60のヒドロキシル価を有するものが含まれる。

異なるガラス転移温度を有する2～6種、より具体的には2～4種のポリエステルグリコールの混合物を用いるのが好ましい。少なくとも1つのポリエステルグリコールは-40～0℃の範囲のガラス転移温度を有しているべきであり、このポリエステルグリコールの含有割合は、ポリエステルグリコールの全体量を基準に、10～100重量%、好ましくは50～90重量%である。

ポリウレタン化学においては普通であるように、「鎖延長剤」は、いくつかの官能基、より具体的には2つの官能基、例えば-OH、-SH、-COOHおよ

び／またはアミンを含有する低分子量化合物であると解される。しかし、これらの化合物をホットメルト接着剤の製造において使用すべきである。これらは、製造サイクルの任意の時期に、例えば、1反応器法において他の反応物質と一緒に、さらにポリイソシアネート／ポリオール反応の終了後においても添加することができる。

これら鎖延長剤の分子量は、芳香族鎖延長剤の場合には500以下であり、脂肪族鎖延長剤の場合には300以下であり、両方の場合において好ましくは250以下であり、より好ましくは200以下である。以下に、鎖延長剤の具体例を挙げる。

・芳香族鎖延長剤は、例えば、1,4-ビス-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)-ベンゼンおよびエトキシ化および／またはプロポキシ化ビスフェノールA [=2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-ジメチルメタン]、テレフタル酸-ビス-グリコールエステル、1,4-ジ-(2-ヒドロキシメチルメルカプト)-2,3,5,6-テトラクロロベンゼンであり；

・代表的な飽和および不飽和グリコールは、例えば、エチレングリコールまたはエチレングリコールの縮合体、ブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-2,3-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、コハク酸ジ-2-ヒドロキシエチルアミド、コハク酸ジ-N-メチル-(2-ヒドロキシエチル)-アミド、2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、チオジグリコールであり；

・脂肪族、環式脂肪族および芳香族ジアミンは、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、N-メチルプロピレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルジメチルメタン、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、イソホロレンジアミン、ダイマー脂肪酸ジアミン、ジアミノジフェニルメタンまたはフェニレンジアミンの異性体(さらに、ジカルボン酸のカルボ

ヒドラジドまたはヒドラジド)であり；

- ・アミノアルコールは、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびジ-またはトリ-(アルカノールアミン)およびそのアルコキシル化生成物であり；

- ・脂肪族、環式脂肪族、芳香族および複素環式モノ-およびジ-アミノカルボン酸、例えば、グリシン、1-および2-アラニン、6-アミノカプロン酸、4-アミノ酪酸、異性体モノ-およびジ-アミノ安息香酸、異性体モノ-およびジ-アミノナフトエ酸であり；そして

- ・水である。

明確な低分岐度を確かなものにするため、比較的高い官能価の鎖延長剤、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロールを、少量で用いることもできる。

これら鎖延長剤は、通常は0.1～16重量%、好ましくは1～8重量%の量で加える。比較的低い濃度では効果の明瞭な減少が存在し、一方、比較的高い濃度では接着および柔軟性の望ましくない変化が起こりうる。勿論、鎖延長剤の混合物を用いることもできる。

特に、鎖延長剤の添加は、加圧直後の、即ち接着剤の硬化前の底の結合時期においてクリープ耐性を改善する。これは、接着剤が結合工程後の弾性回復力に耐えることを可能にする。例えば、底は加圧中に変形するので、回復力は継ぎ目と接着剤の両方に働く。接着剤の初期強度およびクリープ耐性が不十分であると、継ぎ目が開いて間隙が形成される。隠れた継ぎ目を有する履物アッパー/底の構造においては、この欠陥は直ちに目に見えることはない。しかし、このような場合、硬化中に適用される応力および変形によって結合が大きく弱化される。この不都合は、鎖延長剤の使用によって防止される。

ホットメルト接着剤のクリープ耐性(=小さな力への長期暴露による不可逆的変形に対する結合の寸法安定性)は、炭化水素樹脂の添加によって改善することができる。炭化水素樹脂とは、石油、コールタールおよびテルペン樹脂であると解される。通常、これらは2,000未満の分子量を有する。好ましい炭化水素

樹脂は、改変された芳香族炭化水素樹脂、テルペン樹脂(例えば、 $\alpha$ -および $\beta$ -ピネンポリマーなど)、低分子量ポリスチレン(例えば、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ロジンエステルおよびクマロン/インデン樹脂である。勿論、これら物質は粘着付与剤としても作用する。ホットメルト接着剤中のこれらの重量による含有割合は、0~20重量%、より具体的には3~10重量%である。

安定剤は、物理的性質、より具体的には溶融粘度および色調を実質的に一定に維持することを意図した添加物である。この目的のために、例として挙げる以下の物質の少なくとも1種を用いることができる：リン酸、亜リン酸およびトルエンスルホニルイソシアネート。0~0.5重量%、より具体的には0.01~0.1重量%のトルエンスルホニルイソシアネートを安定剤として用いるのが最適である。

硬化反応は、既知のポリウレタン触媒、例えばジブチルチンジラウレートなどのジ有機スズ化合物またはメルカプトスズ化合物を添加することによって促進することができる。触媒は、プレポリマー重量を基準に、0~0.15重量%の量、より具体的には0.05~0.1重量%の量で使用される。

本発明のホットメルト接着剤は上記成分からなるが、好ましくは次の成分からなる：

- a) 15~45重量%のポリイソシアネート；
- b) 10~70重量%、より具体的には15~35重量%のポリアルキレングリコール；
- c) 5~65重量%、より具体的には20~40重量%のポリエステルグリコール；
- d) 0.1~16重量%、好ましくは1~8重量%の鎖延長剤；
- e) 0~20重量%、より具体的には3~10重量%の樹脂；および
- f) 0~0.5重量%、より具体的には0.01~0.1重量%の安定剤。

しかし、個々の成分の重量%だけでなく、相互間のこれら成分の重量比も重要である。即ち、反応性のNCOおよびOH基の比は1.05:1~2:1、好ましくは1.10:1~1.5:1であるべきである。特定の接着剤組成物のために

、このNCO:OH比を選択して、ホットメルト接着剤が有用な分子量を有するようにすべきである。即ち、高い初期強度が得られるように分子量は十分に高いものであるべきであるが、他方、粘度が溶媒なしであっても製造および使用の際に十分に低いものであるように分子量は十分に低いものであるべきである。さらに、このホットメルト接着剤は、100gのホットメルト接着剤あたりに少なくとも0.5~3g、好ましくは1.0~2gの遊離NCO基を有していて、湿気による十分な硬化を確実にすべきである。このNCO含有量は滴定によって測定する。

通常、本発明のポリウレタンホットメルト接着剤の熔融粘度は4~100Pas、好ましくは10~40Pasの範囲である。この熔融粘度は、試料を170℃で15分間予め加熱し、次いで値を読み取ることにより、ブルックフィールド粘度計を用いて170℃で測定する。

さらに、個々の成分の種類と量を、それらが相溶するように選択すべきである。この指標は、ポリウレタンプレポリマーが好ましくはDSC曲線において単一のガラス転移温度(Tg)のみを有するということから知ることができる。これについては、10℃/分の加熱速度で行う2回目の操作が重要である。

本発明のポリウレタンプレポリマーは、単一工程および複数工程の両方で製造することができる。複数工程の方法においては、例えば、最初にポリイソシアネートをポリアルキレングリコール、鎖延長剤およびポリエステルグリコールを用いて別々に調製し、次いでこれら反応生成物を一緒に混合する。また、最初にポリイソシアネートをポリアルキレングリコール、鎖延長剤またはポリエステルグリコールとだけ反応させ、次いで得られた反応生成物をその他の全ての反応物質の存在下で反応させることもできる。

しかし、本発明のポリウレタンプレポリマーは、単一工程の方法によって製造するのが好ましい。この方法においては、最初にポリエステルおよびポリアルキレングリコールおよび鎖延長剤を混合し、次いで真空下に130℃で60分間脱

水する。次いで、ポリイソシアネートを加える。この反応混合物を150~180℃に再加熱する。触媒を加えない場合、真空下での反応が完了するまでに、即

ち、OH基がもはや検出されなくなるまでに、約60分かかるのが普通である。

所望の添加物をポリウレタンプレポリマー形成中に添加しなかった場合、この段階でそれらを加え、均一にしなければならない。

ポリウレタンプレポリマーは反応性のNCO基を含有しているので、このポリウレタンホットメルト接着剤は空気中の湿気に感受性である。従って、保存中はこれを湿気から保護しなければならない。この目的のために、アルミニウム、スズまたは複合フィルムの密封、乾燥および湿気不通性の容器中に保存するのが最適である。

本発明のホットメルト接着剤は、以下の有用な性質によって本質的に区別される。

- ・本接着剤は溶媒を全く含まない。未反応MDIの濃度は2.0重量%未満、より具体的には1.0重量%未満である。
- ・本接着剤は保存中に安定であり、即ち分離が起こらない。本接着剤は、例えば170℃の使用温度で比較的安定であり、即ち、溶融粘度は4時間にわたり最大で初期値の±1/3、好ましくは1/5の範囲で変化する。
- ・本接着剤は110～180℃で易流動性の溶融物として容易に使用することができる。
- ・脂肪含有量の高い皮革を用いたときであっても、良好な結合結果が得られる。ある場合には、例えばプライマーによる前処理を不要にすることができる。
- ・ゴムと皮革の両方を十分に濡らし、さらに繊維材料中に比較的深く浸透する。
- ・硬化前に、互いに結合すべき部材の位置設定のための十分な時間が残存する。
- ・周囲条件下で冷却中に、高い初期強度と高いクリープ耐性を有する結合が直ちに形成される。さらに、冷却後に層が非粘着性である。
- ・半完成の履物のための通常の保存期間中に、許容し得る強度が得られる。さらに、低温であっても結合が柔軟である。
- ・結合が透明、即ち曇ることがない。
- ・硬化後に、結合が水、熱および機械的応力付加に対して耐性が高い。
- ・強度が非常に高いので、履物工業において通常用いられるサイクル時間を維持

することができる。

これらの陽性の性質のゆえに、本発明のホットメルト接着剤は多くの基材、より具体的には繊維材料、例えば木材、皮革または織物、例えば織った織物または不織織物などの結合に適している。

特に良好な結合結果は、ホットメルト接着剤を、150～200℃の温度、好ましくは170～190℃の温度に予備加熱した基材に適用したときに得られる。基材の表面は、40～180℃、より具体的には60～100℃の温度を有しているべきである。例えば、80℃に予備加熱した皮革に接着剤を180℃で適用すると、接着剤の硬化後に5～30 N/mmの剥離強度が測定される。室温の皮革に接着剤を180℃で適用すると、皮革の繊維構造および強度に依存して、剥離強度は1～5 N/mmであるにすぎない。

既に接着剤を被覆した基材を次いで80～180℃、好ましくは120～150℃の温度に加熱したときに、または材料を接着剤の適用中に加熱したときに、同じ陽性効果が得られる。

適当な熱源は、具体的には、赤外放射、マイクロ波、熱接触または熱空気および蒸気である。

陽性効果は、開孔材料へのホットメルト接着剤の比較的深い浸透によって、および硬化後の接着剤による該材料の圧縮によって達成される。さらに、接着剤を用いるこの方法において、ホットメルト接着剤は、繊維材料(例えば、織物)中の遊離の-OHもしくは-NH<sub>2</sub>基と、およびその中に存在する水と、加熱工程中に反応することができ、このようにして該材料において化学結合を導くことができる。

従って、本発明の接着剤は、履物工業において、より具体的には、蒸気操作の予備架橋段階または乾燥通路を持たない履物生産ラインに組込むように設計された適用機械において使用するのに極めて適している。

「履物」とは足を外側から覆うものを意味する。即ち、販売用の最終生産物だ

けでなくその中間生産物をも意味する。「底」とは全履物の接地表面であると解される(ヒールを含む)。

本発明のホットメルト接着剤は、履物アッパーに底を取り付けるのに、さらに張力下で基材を取り付けるのに、および皮革を結合するのに、特に好都合に用いることができる。従って、本発明はさらに、以下の加工工程を用いて履物アッパー材料(より具体的には、皮革)に底を取り付けるための、本発明の接着剤の使用に関する：

- 1) 所望により、底および／または履物アッパー材料を前処理する；
- 2) 結合させる表面の少なくとも一方に110～180℃でホットメルト接着剤の層を塗布する；他方の表面はいずれの接着剤も含まないか、または溶媒を基本とする接着剤または分散接着剤を含んでいてもよい；
- 3) 結合させる表面を一緒にして加圧する；通常用いられる接触接着剤と比較して2～4の係数で低い圧力で十分である；そして
- 4) 所望により、結合させる表面を加圧中または加圧後に冷却する。

本発明のホットメルト接着剤を塗布する前に、底および履物アッパー材料を前処理するのが最適である。これは、例えば、粗面化、溶媒拭き、プライマー処理、またはある種のゴム成分のハロゲン化などの既知の方法によって行う。

本ホットメルト接着剤は、塗布時に溶媒を含まないのが好ましい。

本接着剤は、機械により0.05～0.7mmの厚さに塗布するのが好ましい。ホットメルト接着剤の層を塗布した後、結合すべき表面を一緒にして加圧する前に、ホットメルト接着剤を冷却することもでき、このように調製した材料を、硬化を回避する期間中、保存することができる。加圧前に、40～180℃の温度に加熱することによって、試料を再活性化しなければならない。

硬化は種々の条件下で行うことができる。特に、空気および／または基材からの湿気に暴露することによって接着剤が硬化する。この目的のためには、相対空気湿度は20℃で25%を越えるべきである。これらの条件下で、硬化は少なくとも24時間継続する。しかし、周囲条件は変化することもある(例えば、20±5℃の範囲内で)。それでも、3～7日の期間中に接着剤が硬化すべきときには、相対空気湿度は10%を下回るべきではない。また、DE 39 42 616に従って湿気を適用することもできる。

本発明のホットメルト接着剤を履物工業において使用することにより、以下の利点が得られる。

- ・生産ラインに容易に組み込み得るシステムを与える；即ち、生産サイクルを遅延させることがなく、機械およびエネルギーに追加の出費を必要としない。
- ・高いクリープ耐性および初期強度および不必要な乾燥時間のゆえに、明らかに高い生産性を与える。
- ・皮革を結合する際の結合強度がこれまでに比べてかなり高い。
- ・ある場合には、例えばPU底の結合においては、アッパー材料の一方の側に接着剤を塗布して十分である。

従って、本発明は、本発明の接着剤を用いて製造された履物にも関する。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例

##### A. 出発原材料

ポリエステルAは、イソフタル酸、ブタンジオール、フタル酸ジメチルエステルおよびアジピン酸からなる部分的結晶性のコポリエステルグリコールである。ポリエステルAは、約3,500の分子量、DIN 53,240に従って測定したときに27～34のヒドロキシル価、DSCで測定したときに約-20℃のガラス転移温度、およびブルックフィールドLVT4粘度計で測定したときに100℃で約30,000 mPa・sの粘度および130℃で約5,000 mPa・sの粘度を有する。

ポリエステルBは、フタル酸ジメチルエステル、アジピン酸およびヘキサンジオールからなる部分的結晶性のコポリエステルグリコールである。これは、約3,500の分子量、DIN 53,240に従って測定したときに27～34のヒドロキシル価、DSCで測定したときに約-40℃のガラス転移温度、およびブルックフィールドLVT4粘度計で測定したときに130℃で約3,000 mPa・sの

粘度を有する。

ポリエステルCは、イソフタル酸、ネオペンチルグリコール、エチレングリコ

ール、アジピン酸、フタル酸および3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパノエートからなる固体無定形のコポリエステルグリコールである。これは、約3,500の分子量、DIN 53,240に従って測定したときに31~3.9のヒドロキシル価、DSCで測定したときに約+30℃のガラス転移温度、およびブルックフィールドLVT4粘度計で測定したときに130℃で約30,000mPa・sの粘度を有する。

ポリエステルIは、約3,500の分子量、DIN 53,240に従って測定したときに27~34のヒドロキシル価、DSCで測定したときに約20℃のガラス転移温度、およびブルックフィールドLVT4粘度計で測定したときに130℃で約7,000mPa・sの粘度を有する固体無定形のコポリエステルグリコールである。このポリエステル原料は、ヒュルス社(Huls AG)[トロイスドルフ(Troisdorf),ドイツ]から市販されている。

ポリプロピレングリコールは約425の分子量を有しており、マイルズ社(Miles Inc.)[ピッツバーグ(Pittsburgh),ペンシルバニア]から入手可能である。

ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネートおよびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)の異性体混合物は、マイルズ社[ピッツバーグ]から入手可能である。

## B. 製造

以下の実施例において、示した量のブタン-1,4-ジオール、ポリエステルグリコール混合物およびポリプロピレングリコールを、真空下に130℃の温度で約60分間脱水することによって、ポリウレタン接着剤を調製した。次いで、示した量のジフェニルメタンイソシアネート(MDI)を混合物に加え、真空下に約170℃の温度で約60分間反応させた。反応の後、このプレポリマーを湿気を通さない容器中に入れた。

### 組成

|              |       |
|--------------|-------|
| ポリプロピレングリコール | 1150g |
| ブタン-1,4-ジオール | 92g   |
| ポリエステルジオールA  | 575g  |

|             |           |
|-------------|-----------|
| ポリエステルジオールB | 1 1 5 9   |
| ポリエステルジオールC | 1 1 5 9   |
| ポリエステルジオールI | 1 1 5 9   |
| MDI異性体混合物   | 1 2 4 4 9 |

### C. 粘度測定

粘度は、ブルックフィールド・サーモセル粘度計を用いて測定した。ポリウレタン溶融物を入れた試験管を、示した温度に15分間加熱した後、値を読み取った。このポリウレタン溶融物の安定性は、170℃で2時間の間の粘度増加を測定することによって測定した。0分後に18.3 Pa・sの値、30分後に10.6 Pa・sの値、60分後に10.8 Pa・sの値、および120分後に11.5 Pa・sの値が得られた。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |  |   |
|---|--|---|
| Int. Application No.<br>PCT/EP 95/01873   |  |   |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 6 C08G18/12 C08G18/40 C08G18/66 C08G18/08 C09J175/04   |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |   |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C08G   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  |  |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| X   | EP,A,0 455 400 (MINNESOTA MINING) 6<br>November 1991<br>cited in the application<br>see claims 1-9<br>see page 2, line 8 - line 13<br>see page 3, line 26 - line 39<br>see page 4, line 55 - page 5, line 5<br>--- | 1-3,9,14  |
| X   | DE,A,40 11 060 (W. DÖLLKEN & CO) 8 May<br>1991<br>see claim 1<br>see column 1, line 37 - line 55<br>---  | 1,9,14  |
| P,A   | WO,A,94 12552 (HENKEL) 9 June 1994<br>cited in the application<br>see claims 1-15<br>see page 9, paragraph 2<br>---  | 1   |
| -/-   |  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |  | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |
| * Special categories of cited documents:  |  |   |
| 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>'E' earlier document but published on or after the international filing date<br>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  | 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>'&' document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>11 August 1995   |  | Date of mailing of the international search report<br><br>08.09.95  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br><br>Van Puymbroeck, M   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/01873

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A        | EP,A,0 421 154 (BAYER) 10 April 1991<br>cited in the application<br>see claims 1-4,8,9<br>see page 3, line 26 - line 37<br>---- | 1                     |
| A        | DE,A,40 01 348 (SUNSTAR GIKEN) 25 July 1991<br>see claim 1<br>see column 3, paragraph 2 -paragraph 3<br>----                    | 1                     |
| A        | DE,A,40 23 801 (SUNSTAR GIKEN) 31 January 1991<br>see claim 1<br>see page 6, line 9 - line 17<br>----                           | 1                     |
| A        | EP,A,0 381 897 (BOSTIK LTD.) 16 August 1990<br>see claims 1,4-8<br>see page 3, line 31 - line 42<br>-----                       | 1                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01873

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date                                      |
|---|---------------------|---|--|
| EP-A-0455400                              | 06-11-91            | JP-A- 4227714<br>US-A- 5418310<br>US-A- 5436302                                     | 17-08-92<br>23-05-95<br>25-07-95                         |
| DE-A-4011060                              | 08-05-91            | NONE  |  |
| WO-A-9412552                              | 09-06-94            | AU-B- 5624894<br>CN-A- 1095399<br>FI-A- 952538<br>NO-A- 951278                      | 22-06-94<br>23-11-94<br>24-05-95<br>03-04-95             |
| EP-A-0421154                              | 10-04-91            | DE-A- 3931845<br>CA-A- 2025815<br>ES-T- 2059940<br>JP-A- 3152112<br>US-A- 5115073   | 04-04-91<br>24-03-91<br>16-11-94<br>28-06-91<br>19-05-92 |
| DE-A-4001348                              | 25-07-91            | NONE  |  |
| DE-A-4023801                              | 31-01-91            | JP-A- 3059084<br>JP-B- 7035503<br>FR-A,B 2650288<br>GB-A,B 2234516<br>US-A- 5155180 | 14-03-91<br>19-04-95<br>01-02-91<br>06-02-91<br>13-10-92 |
| EP-A-0381897                              | 16-08-90            | AU-A- 4905990<br>JP-A- 2252785  | 09-08-90<br>11-10-90                                     |

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), AU, BG, BR, BY, C  
A, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RO  
, RU, SG, SI, SK, UA, US, VN

(72)発明者 シリングス, クラウス  
ドイツ連邦共和国デー42119ヴッパータ  
ール、イム・ヨハニスタール3番

(72)発明者 ガンソウ, ミハエル  
アメリカ合衆国60123イリノイ州エルジン、  
ダブリュー656、ホップスロード38番



## Family list

23 application(s) for: WO9532230 (A1)

- 1 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: AT187465 (T) — 1999-12-15
- 2 Humidity-setting polyurethane hot-melt-type glue**  
 Inventor: KREBS MICHAEL ; HEIDER ROLAND (+2)      Applicant: HENKEL KGAA  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: AU2613595 (A) — 1995-12-18
- 3 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL ; HEIDER ROLAND (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: BR9507754 (A) — 1997-10-07
- 4 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+9)  
 Publication info: CA2191249 (A1) — 1995-11-30
- 5 Humidity-setting polyurethane hot-melt-type glue**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+1)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: CN1147263 (A) — 1997-04-09
- 6 IN MOISTURE CONDITIONS HARDENING POLYURETHANE FUSIBLE ADHESIVE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL DR [DE] ; HEIDER ROLAND DR [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: CZ9603450 (A3) — 1997-09-17
- 7 Moisture-cured polyurethane melt adhesive for fixing shoe soles**  
 Inventor: KREBS MICHAEL DR [DE] ; HEIDER ROLAND DR [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/08; C08G18/12; C08G18/40; (+20)  
 Publication info: DE4418177 (A1) — 1995-11-30
- 8 Moisture-curing polyurethane hot melt adhesive for shoe prodn. lines**  
 Inventor:      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+4)      IPC: C08G18/08; C08G18/12; C08G18/40; (+13)  
 Publication info: DE19504007 (A1) — 1996-08-14
- 9 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: DK797604 (T3) — 2000-04-25
- 10 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: EP0797604 (A1) — 1997-10-01  
                          EP0797604 (B1) — 1999-12-08
- 11 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: ES2140680 (T3) — 2000-03-01
- 12 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**  
 Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2)      Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
 EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6)      IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
 Publication info: GR3032348 (T3) — 2000-04-27
- 13 Humidity-setting polyurethane hot-melt-type glue**

**Inventor:** KREBS MICHAEL ; HEIDER ROLAND **Applicant:** HENKEL KGAA [DE]  
(+2)

**EC:** C08G18/08M; C08G18/12; (+6)

**IPC:** C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+8)

**Publication info:** HK1003642 (A1) — 2000-08-04

**14 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**

**Inventor:** KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER  
ROLAND [DE] (+2)

**Applicant:** HENKEL KGAA [DE]

**EC:** C08G18/08M; C08G18/12; (+6)

**IPC:** C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)

**Publication info:** HR950307 (A2) — 1997-08-31  
HR950307 (B1) — 2000-06-30

**HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE,**

**15 PROCESS FOR PRODUCING THEREOF AND THE USES  
THEREOF**

**Inventor:** GANSOW MICHAEL [US] ; HEIDER  
ROLAND [DE] (+2)

**Applicant:** HENKEL KGAA [DE]

**EC:** C08G18/08M; C08G18/12; (+6)

**IPC:** C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)

**Publication info:** HU75811 (A2) — 1997-05-28  
HU220639 (B1) — 2002-03-28

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

## Family list

23 application(s) for: WO9532230 (A1)

**16 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**

Inventor: EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) Applicant: IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+9)  
Publication info: JP10500715 (T) — 1998-01-20

**17 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE.**

Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND (+2) Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
Publication info: MX9605802 (A) — 1997-12-31

**18 FUSIBLE POLYURETHANE GLUE HARDENABLE BY EXPOSURE TO MOISTURE**

Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2) Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+7)  
Publication info: PL316572 (A1) — 1997-01-20  
PL181729 (B1) — 2001-09-28

**19 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**

Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2) Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
Publication info: PT797604 (E) — 2000-05-31

**20 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**

Inventor: EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+7)  
Publication info: TR28975 (A) — 1997-08-06

**21 Moisture curing polyurethane hot-melt adhesive**

Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2) Applicant: HENKEL KGAA [DE]  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+10)  
Publication info: US5965662 (A) — 1999-10-12

**22 HUMIDITY-SETTING POLYURETHANE HOT-MELT-TYPE GLUE**

Inventor: KREBS MICHAEL [DE] ; HEIDER ROLAND [DE] (+2) Applicant: HENKEL KGAA [DE] ; KREBS MICHAEL [DE] (+3)  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/10; C08G18/08; C08G18/12; (+11)  
Publication info: WO9532230 (A1) — 1995-11-30

**23 A moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive**

Inventor: KREBS MICHAEL ; HEIDER ROLAND (+2) Applicant: HENKEL KGAA  
EC: C08G18/08M; C08G18/12; (+6) IPC: C08G18/08; C08G18/12; C08G18/40; (+8)  
Publication info: ZA9504214 (A) — 1995-11-27

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

